

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 2 月 20 日 (20.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/014437 A1

- (51) 国際特許分類⁷: D01F 6/04 (SAKAMOTO, Godo) [JP/JP]; 〒520-0243 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 小田 勝二 (ODA, Syoji) [JP/JP]; 〒520-0243 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 寺本 喜彦 (TERAMOTO, Yoshihiko) [JP/JP]; 〒520-0243 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/07910
- (22) 国際出願日: 2002 年 8 月 2 日 (02.08.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-241118 2001 年 8 月 8 日 (08.08.2001) JP
- (31) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市 北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阪本 悟堂
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HIGH-STRENGTH POLYETHYLENE FIBER

(54) 発明の名称: 高強度ポリエチレン繊維

(57) Abstract: A high-strength polyethylene fiber which comprises polyethylene having a weight-average molecular weight of 300,000 or lower as determined in the fibrous state and a weight-average molecular weight/number-average molecular weight ratio (Mw/Mn) of 4.0 or lower and containing C₅ or higher branches in a number of 0.01 to 3.0 per 1,000 backbone carbon atoms, characterized by having a strength of 15 cN/dtex or higher and a modulus of 500 cN/dtex or higher. When cut fibers are obtained by cutting the polyethylene fiber, the proportion of fibers in a poorly dispersed state is 2.0% or lower.

(57) 要約:

繊維状態での重量平均分子量が 300,000 以下、重量平均分子量と数平均分子量の比 (Mw/Mn) が 4.0 以下であり、主鎖 1000 炭素あたり 0.01 ~ 3.0 個の炭素数 5 以上の分岐鎖を含むポリエチレンからなる、強度 15 cN/dtex 以上、弾性率が 500 cN/dtex 以上であることを特徴とする高強度ポリエチレン繊維で、カットファイバーとしたときの分散不良系の割合が 2.0% 以下であること高強度ポリエチレン繊維。

WO 03/014437 A1

明 細 書

高強度ポリエチレン繊維

技 術 分 野

本発明は、各種スポーツ衣料や防弾・防護衣料・防護手袋や各種安全用品などの高性能テキスタイル、タグロープ・係留ロープ、ヨットロープ、建築用ロープなどの各種ロープ製品、釣り系、ブラインドケーブルなどの各種組み紐製品、漁網・防球ネットなどの網製品さらには化学フィルター・電池セパレーター・キャパシタや各種不織布の補強材あるいはテントなどの幕材、又はヘルメットやスキー板などのスポーツ用やスピーカーコーン用やプリプレグなどのコンポジット用の補強繊維、コンクリート用の補強繊維として、産業上広範囲に応用可能な新規な高強度ポリエチレン繊維に関する。

背 景 技 術

高強度ポリエチレン繊維に関しては例えば、特公昭60-47922号公報に開示されるごとく、超高分子量のポリエチレンを原料にし、いわゆる“ゲル紡糸法”により従来にない高強度・高弾性率繊維が得られることが知られており、既に産業上広く利用されている。

特公昭64-8732号公報に開示されるがごとく、重量平均分子量60万以上の超高分子量にポリエチレンを原料にし、いわゆる“ゲル紡糸法”により、従来にない、高強度・高弾性率のポリエチレン繊維が開示されている。

熔融紡糸による高強度ポリエチレン繊維に関しては例えば、USP 4228118に開示されている。同特許によれば、

少なくとも20,000の数平均分子量および125,000より小さい重量平均分子量を有するポリエチレンを220~335°Cに保たれた紡糸口金から押し出し少なくとも30m/minの速度で引き取り115~132度で20倍以上延伸することにより少なくとも強度10.6cN/dtex以上の高強度ポリエチレン繊維が開示されている。

また、特表平8-504891号公報には、高密度を有するポリエチレンを紡糸口金を介して熔融紡糸し、紡糸口金から出てくる繊維を冷却し、得られた繊維を50~150°Cで延伸することによって製造される高強度ポリエチレン繊維が開示されている。

ゲル紡糸による高強度ポリエチレン繊維が発明されてから、高強度ポリエチレン繊維はあらゆる分野で利用されており、その原系である高強度ポリエチレン繊維の求められる物性は近年益々高くなっている。広範囲な用途、すなわち用途に付随する要求性能に対応する為には、あらゆる単繊維織度に於いて機械的強度・弾性率に優れ、かつ繊維が均一であり、さらに単繊維間の融着が無いことなどを、同時に満たすことが必要である。例えば、電池セパレータなどの用途に関しては、単系織度の小さい高強度ポリエチレン繊維が求められる。一方、毛羽立ちやスレ、いわゆる耐摩耗性などが問題となる、ロープ・ネットなどは、逆に単系織度がある程度太い方が好ましい。

いわゆる熔融紡糸で高強度ポリエチレン繊維を作る試みがなされているものの、未だに上記性能をすべて満足する高強度ポリエチレン繊維は得られないのが現状である。一方ゲル紡糸を用いることで、高強度ポリエチレン繊維を得ることが可能であるが、ゲル紡糸で得られる単繊維織度の低い高強度ポリエチレン繊維には、単繊維間に融着や圧着が数多く存

在し、特に薄目付の不織布に該繊維を用いた場合、融着・圧着した繊維が厚みむらとなって欠点となり、不織布の物性が低下するなどの問題が生じていた。また、融着・圧着した繊維によって疑似的に繊維径が太くなることにより、結節強力やループ強力保持率が低下する問題があった。

この原因について発明者らは、以下のように推定している。すなわち、熔融紡糸に於いてはポリマー中の分子鎖のからみ合いが非常に多いためにノズルからポリマーを押し出し引き取った後充分延伸を行えないことが挙げられる。さらに、強度向上の為に分子量が100万を越える様な超高分子量ポリマーを用いることは、熔融紡糸方法では熔融粘度が高すぎ実質的にその様な超高分子量のポリマーを使用することが不可能である。その為、強度が低いものとなる。逆に、分子量が100万を越える超高分子量のポリエチレンを用いた、前述のゲル紡糸という手法があるが、繊維を得るために紡糸・延伸張力が高くなることや、紡糸時に溶剤など使うことや、繊維の融点以上で延伸を行うことにより繊維に融着・圧着が生じてしまい、目的とする繊維度の均一な糸を得ることができない。又、ゲル紡糸を用いると、繊維の長手方向にレゾナンスなどの紡糸不安定現象に起因すると推定される、繊維のむらを生じやすく、均一性の面で問題があった。このような従来の熔融紡糸やゲル紡糸のような手法では得ることが困難であった高強度ポリエチレン繊維を得ることに成功し本発明に到達した。

発 明 の 開 示

繊維状態での重量平均分子量が300,000以下、重量平均分子量と数平均分子量の比(M_w/M_n)が4.0以下であり、主鎖1000炭素あたり0.01～3.0個の分

岐鎖を含むポリエチレンからなる強度 15 cN/dtex 以上であることを特徴とする高強度ポリエチレン繊維を提供する。

また具体的には、分岐鎖が炭素数 5 以上のアルキル基であり、弾性率が 500 cN/dtex 以上でありカットファイバーとしたときの分散不良系の割合が 2.0% 以下であることを特徴とする高強度ポリエチレン繊維も提供する。

以下本発明を詳述する

本発明に係る繊維を製造する方法は、慎重でかつ新規な製造法を採用する必要であり、例えば以下のような方法が推奨されるが、それに限定されるものではない。

本発明におけるポリエチレンとは、その繰返し単位が実質的にエチレンであることを特徴とし、少量の他のモノマー、 α -オレフィンが共重合される。 α -オレフィンを用いることで長鎖の分岐をある程度含有させることにより驚くべきことに本繊維に以下の特徴を与える。即ち本発明者らは、主鎖にある程度の分岐を保有させることにより驚くべきことに、繊維をカットしたときにかかる圧力によって起こる圧着が改善されることを見出した。その詳細な理由は定かでは無いが例えば以下の用に推測している。高強度ポリエチレン繊維は、繊維軸方向に分子鎖が高度に配向し結晶化している為に、本質的に切断されにくい。この様な高強度ポリエチレン繊維を切断する場合、切断時に繊維に圧力がかかり繊維の圧着が起こり易い。長鎖の分岐をある程度主鎖に対して入れることにより、繊維自体の堅さが柔らかくなることはもちろんのことその分岐鎖の部分が非晶状態となりカット時の圧力が低減され、カット時の圧着が少なくなると推測している。しかしながら、長鎖分岐の量が増加しすぎると欠陥となり繊維の強度が低下することから、高強度・高弾性率繊維を得るという観

点からは、主鎖 1 0 0 0 炭素あたり炭素数 5 以上のアルキル基が主鎖 1 0 0 0 炭素あたり 0. 0 1 ~ 3 個の割合で分岐されていることが好ましい、より好ましくは主鎖 1 0 0 0 炭素あたり 0. 0 5 ~ 2 個であり、さらに好ましくは 0. 1 ~ 1 個である。

また、繊維状態での重量平均分子量が 3 0 0, 0 0 0 以下であり、重量平均分子量と数平均分子量の比 (M_w/M_n) が 4. 0 以下となることが重要である。好ましくは、繊維状態での重量平均分子量が 2 5 0, 0 0 0 以下であり、重量平均分子量と数平均分子量の比 (M_w/M_n) が 3. 5 以下となることが重要である。さらに好ましくは、繊維状態での重量平均分子量が 2 0 0, 0 0 0 以下であり、重量平均分子量と数平均分子量の比 (M_w/M_n) が 3. 0 以下となることが重要である。

繊維状態のポリエチレンの重量平均分子量が 3 0 0, 0 0 0 を越えるような重合度のポリエチレンを原料と使用した場合では、熔融粘度が極めて高くなり、熔融成型加工が極めて困難となる。又、繊維状態の重量平均分子量と数平均分子量の比が 4. 0 以上となると同じ重量平均分子量のポリマーを用いた場合と比較し最高延伸倍率が低く又、得られた系の強度は低いものとなる。これは、同じ重量平均のポリエチレンで比較した場合、緩和時間の長い分子鎖が延伸を行う際に延びきることができずに破断が生じてしまうことと、分子量分布が広くなることによって低分子量成分が増加するために分子末端が増加することにより強度低下が起こると推測している。また、繊維状態での分子量と分子量分布をコントロールする為に溶解・押し出し工程や紡糸工程で意図的にポリマーを劣化させても良いし、予め狭い分子量分布を持つポリエチレンを使っても良い。

本発明の推奨する製造方法においては、このようなポリエチレンを押し出し機で熔融押し出ししギアポンプにて定量的に紡糸口金を介して吐出させる。その後冷風にて該糸状を冷却し、所定の速度で引き取る。この際、充分素早く引き取ることが重要である。即ち、吐出線速度と巻き取り速度の比が100以上で有ることが肝要である。好ましくは150以上、さらに好ましくは200以上である。吐出線速度と巻き取り速度の比は、口金口径、単孔吐出量、熔融状態のポリマー密度、巻き取り速度から計算することが出来る。このように、ゲル紡糸とことなり溶剤を用いない為、例えば丸形の口金を使用した場合、繊維の断面が丸形状となり紡糸・延伸時の張力化に於いても圧着が発生しづらい。

本発明に係る繊維を得るには上記紡糸条件に加えて更に以下に示す方法で延伸することが推奨される。

即ち、該繊維を、該繊維の結晶分散温度以下の温度、具体的には65℃以下で延伸を行い、該繊維の結晶分散温度以上融点以下の温度、具体的には90℃以上でさらに延伸を行うことにより驚く程繊維の物性が向上することを見いだした。融点以下の温度で延伸を行うことで繊維の融着・圧着の発生を抑制する効果も得られる。この場合さらに多段に繊維を延伸しても良い。

本発明では、延伸に際して、1台目のゴデットロールの速度を5 m/minと固定して、その他のゴデットロールの速度を変更することにより所定の延伸倍率の糸を得た。

以下に本発明における特性値に関する測定法および測定条件を説明する。

(強度・弾性率)

本発明における強度、弾性率は、オリエンティック社製「テンシロン」を用い、試料長200 mm (チャック間長さ)、伸

長速度 100 % / 分の条件で歪-応力曲線を雰囲気温度 20 °C、相対湿度 65 % 条件下で測定し、曲線の破断点での応力を強度 (cN / d t e x)、曲線の原点付近の最大勾配を与える接線より弾性率 (cN / d t e x) を計算して求めた。なお、各値は 10 回の測定値の平均値を使用した。

(重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n 及び M_w / M_n)

重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n 及び M_w / M_n は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) によって測定した。GPC 装置としては、Waters 製 GPC 150C ALC / GPC を持ち、カラムとしては SHODEX 製 GPC UT802.5 を一本 UT806M を 2 本用いて測定した。測定溶媒は、 o -ジクロロベンゼンを使用しカラム温度を 145 度した。試料濃度は 1.0 mg / ml とし、200 マイクロリットル注入し測定した。分子量の検量線は、ユニバーサルキャリブレーション法により分子量既知のポリスチレン試料を用いて構成されている。

(分岐の測定)

オレフィンポリマーの分岐の測定は、 ^{13}C -NMR (125 MHz) を用いて決定される。ランダール (Randall) の方法 (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 & 3), P. 285-297) の記載されている方法を用いて測定を行った。

(動的粘弾弾性測定)

本発明における動的粘度測定は、オリエンテック社製「レオバイブロン DDV-01FP 型」を用いて行った。繊維は全体として 100 デニール \pm 10 デニールとなるように分繊あるいは合系し、各単繊維ができる限り均一に配列するように配慮して、測定長 (鋏金具間距離) が 20 mm となるように繊維の両末端をアルミ箔で包みセルロース系接着剤で接着

する。その際の糊代ろ長さは、鋏金具との固定を考慮して5 mm程度とする。各試験片は、20 mmの初期幅に設定された鋏金具（チャック）に糸が弛んだり振じれたりしないように慎重に設置され、予め60℃の温度、110 Hzの周波数にて数秒、予備変形を与えてから本実験を実施した。本実験では-150℃から150℃の温度範囲で約1℃／分の昇温速度において110 Hzの周波数での温度分散を低温側より求めた。測定においては静的な荷重を5 gfに設定し、繊維が弛まない様に試料長を自動調整させた。動的な変形の振幅は15 μmに設定した。

（吐出線速度と紡糸速度の比（ドラフト比））

ドラフト比（ Ψ ）は、以下の式で与えられる

ドラフト比（ Ψ ）＝紡糸速度（ V_s ）／吐出線速度（ V ）

発明を実施するための最良の形態

（実施例1）

重量平均分子量115,000、重量平均分子量と数平均分子量の比が2.3、5個以上の炭素を有する長さの分岐鎖が炭素1,000個あたり0.4個である高密度ポリエチレンをφ0.8 mm、30 Hからなる紡糸口金から290℃で単孔吐出量0.5 g／minの速度で押し出した。押し出された繊維は、15 cmの保温区間を通りその後20℃、0.5 m／sのクエンチで冷却され、300 m／minの速度で巻き取られる。該未延伸糸を、複数台の温度コントロールの可能なネルソンロールにて延伸した。1段延伸は、25℃で2.8倍の延伸を行った。さらに115℃まで加熱し5.0倍の延伸を行い、延伸糸を得た。得られた繊維の物性を表1に示した。

（実施例2）

実施例 1 の延伸系を 125℃ に加熱し、さらに 1.3 倍の延伸を行った。得られた繊維の物性を表 1 に示した。

(実施例 3)

1 段目の延伸温度を 40℃ とした以外は、実施例 1 と同様の条件で延伸系を作成した。得られた繊維の物性を表 1 に示した。

(実施例 4)

1 段目の延伸温度を 10℃ とした以外は、実施例 1 と同様の条件で延伸系を作成した。得られた繊維の物性を表 1 に示した。

(実施例 5)

重量平均分子量 152,000、重量平均分子量と数平均分子量の比が 2.4、5 個以上の炭素を有する長さの分岐鎖が炭素 1,000 個あたり 0.4 個である高密度ポリエチレンを、 $\phi 0.9\text{ mm}$ 、30H の紡糸口金から 300℃ で単孔吐出量 0.3 g/min の速度で押し出した以外は実施例 1 と同様にして延伸系を得た。得られた繊維の物性を表 1 に示した。

(実施例 6)

重量平均分子量 175,000、重量平均分子量と数平均分子量の比が 2.4、5 個以上の炭素を有する長さの分岐鎖が炭素 1,000 個あたり 0.4 個である高密度ポリエチレンを $\phi 1.0\text{ mm}$ 、30H からなる紡糸口金から 300℃ で単孔吐出量 0.8 g/min の速度で押し出した。押し出された繊維は 15 cm の保温区間を通りその後 20℃、0.5 m/s のクエンチで冷却され、150 m/min の速度で巻き取られる。該未延伸系を、複数台の温度コントロールの可能なネルソンロールにて延伸した。1 段延伸は、25℃ で 2.0 倍の延伸を行った。さらに 115℃ まで加熱し 4.0 倍の

延伸を行い、延伸系を得た。得られた繊維の物性を表 1 に示した。

(比較例 1)

1 段目の延伸温度を 90℃とした以外は、実施例 1 と同様の条件で延伸系を作成した。得られた繊維の物性を表 2 に示した。

(比較例 2)

紡糸速度を 60 m/min、1 段目の延伸温度を 90℃、延伸倍率を 1 段目 3.0 倍、2 段目 7.0 倍とした以外は、実施例 1 と同様の条件で延伸系を作成した。得られた繊維の物性を表 2 に示した。

(比較例 3)

紡糸速度を 60 m/min、1 段目の延伸温度を 63℃、延伸倍率を 1 段目 3.0 倍、2 段目 7.0 倍とした以外は、実施例 1 と同様の条件で延伸系を作成した。得られた繊維の物性を表 2 に示した。

(比較例 4)

重量平均分子量 123,000、重量平均分子量と数平均分子量の比が 2.5、5 個以上の炭素を有する長さの分岐鎖が炭素 1,000 個あたり 12 個である高密度ポリエチレンを用いた以外は実施例 1 と同様の条件で延伸系を作成したが、延伸時に糸切れが多発し、低い延伸倍率の延伸系しか得られなかった。得られた繊維の物性を表 2 に示した。

(比較例 5)

重量平均分子量 121,500、重量平均分子量と数平均分子量の比が 5.1、5 個以上の炭素を有する長さの分岐鎖が炭素 1,000 個あたり 0.4 個である高密度ポリエチレンをφ0.8 mm、30 H からなる紡糸口金から 270℃で単孔吐出量 0.5 g/min の速度で押し出した以外は実施

例 1 と同様に未延伸系を作成した。該未延伸系を、90℃で2.8倍の延伸を行った。さらにその後115℃まで加熱し3.8倍の延伸を行い、延伸系を得た。得られた繊維の物性を表2に示した。

(比較例6)

比較例4で得られた未延伸系を、40℃で2.8倍の延伸を行った。さらにその後115℃まで加熱し4.0倍の延伸を行い、延伸系を得た。得られた繊維の物性を表2に示した。

(比較例7)

紡糸速度を80m/minとした以外は、比較例4と同様にして未延伸系を作成した。該未延伸系を80℃で2.8倍の延伸を行った。さらにその後115℃まで加熱し4.0倍の延伸を行い、延伸系を得た。得られた繊維の物性を表3に示した。

(比較例8)

重量平均分子量123,000、重量平均分子量と数平均分子量の比が6.0、5個以上の炭素を有する長さの分岐鎖が炭素1,000個あたり0個である高密度ポリエチレンをφ0.8mm、30Hからなる紡糸口金から295℃で、単孔吐出量0.5g/minの速度で押し出した以外は実施例1と同様に未延伸系を作成した。該未延伸系を、90℃で2.8倍の延伸を行った。さらにその後115℃まで加熱し3.7倍の延伸を行い、延伸系を得た。得られた繊維の物性を表3に示した。

(比較例9)

重量平均分子量52,000、重量平均分子量と数平均分子量の比が2.3、5個以上の炭素を有する長さの分岐鎖が炭素1,000個あたり0.6個である高密度ポリエチレンをφ0.8mm、30Hからなる紡糸口金から255℃で、

単孔吐出量 0.5 g/min の速度で押し出した以外は実施例 1 と同様に未延伸系を作成した。該未延伸系を、40℃で 2.8 倍の延伸を行った。さらにその後 100℃まで加熱し 5.0 倍の延伸を行い、延伸系を得た。得られた繊維の物性を表 3 に示した。

(比較例 10)

重量平均分子量 820,000、重量平均分子量と数平均分子量の比が 2.5、5 個以上の炭素を有する長さの分岐が炭素 1,000 個あたり 1.3 個である高密度ポリエチレンを用いて紡糸を行おうとしたが、熔融粘度が高く過ぎて均一に押し出すことが出来なかった。

(比較例 11)

重量平均分子量 3,200,000、重量平均分子量と数平均分子量の比が 6.3 である超高分子量ポリエチレンを 10 wt% およびデカヒドロナフタレン 90 wt% のスラリー状の混合物を分散しながら 230 度の温度に設定したスクリュュー型の混練り機で溶解し、170℃に設定した直径 0.2 mm を 2000 ホール有する口金に計量ポンプにて単孔吐出量 0.08 g/min で供給した。ノズル直下に設置したスリット状の気体供給オリフィスにて 1.2 m/分の速度で 100℃に調整した窒素ガスをできるだけ糸条に均等に当たるようにして繊維の表面のデカリンを積極的に蒸発させ、その直後 30 度に設定された空気流にて実質的に冷却し、ノズル下流に設置されたネルソン状のローラーにて 50 m/分の速度で引き取られた、この際に糸状に含有される溶剤は元の重量の約半分まで低下していた。引き続き、得られた繊維を 100 度の加熱オーブン下で 3 倍に延伸した、引き続きこの繊維を 149 度に設置した加熱オーブン中にて 4.6 倍で延伸した。途中破断することなく均一な繊維が得ることができた。

得られた繊維の物性を表3に示した。

(比較例12)

比較例10と同様に調節したスラリー状混合物を230度の温度に設定したスクリュウ型の混練り機で溶解し、180℃に設定した直径0.8mmを500ホール有する口金に計量ポンプにて単孔吐出量1.6g/minで供給した。ノズル直下に設置したスリット状の気体供給オリフィスにて1.2m/分の速度で100℃に調整した窒素ガスをできるだけ糸条に均等に当たるようにして繊維の表面のデカリンを積極的に蒸発させ、その後ノズル下流に設置されたネルソン状のローラーにて100m/分の速度で引き取られた、この際に糸状に含有される溶剤は元の重量の約60%まで低下していた。引き続き、得られた繊維を130度の加熱オーブン下で4.0倍に延伸した、引き続きこの繊維を149度に設置した加熱オーブン中にて3.5倍で延伸した。途中破断することなく均一な繊維が得ることができた。得られた繊維の物性を表3に示した。

表 1

		実 施 例 1	実 施 例 2	実 施 例 3	実 施 例 4	実 施 例 5	実 施 例 6
重量平均分子量 (ホリマー)	g/mol	11500 0	11500 0	11500 0	11500 0	15200 0	17500 0
Mw/Mn(ホリマー)	-	2.3	2.3	2.3	2.3	2.4	2.4
5個以上の炭素 を有する長さの 分岐鎖	個/炭素 1,000個	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8	0.4
単孔吐出量	g/min	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	1.2
紡糸速度	m/min	300	300	300	300	200	150
ドラフト比	-	225	225	225	225	316	
結晶分散温度	℃	63	63	63	63	67	65
1段延伸温度	℃	25	25	40	10	25	25
1段延伸倍率	-	2.8	2.8	2.8	2.8	2.4	2.0
2段延伸温度	℃	115	115	115	115	115	115
2段延伸倍率	-	5.0	5.0	5.0	5.0	4.8	4.0
3段延伸温度	℃		125				
3段延伸倍率	-		1.2				
総延伸倍率	-	14.0	16.8	14.0	14.0	11.5	8.0
重量平均分子量 (繊維)	g/mol	11000 0	11000 0	11000 0	11000 0	13800 0	13800 0
Mw/Mn(繊維)		2.2	2.2	2.2	2.2	2.3	2.3
繊度	Dtex	36	30	36	36	65	302
強度	cN/dtex	18.2	19.1	17.9	18.7	18.9	15.1
弾性率	cN/dtex	820	880	801	871	820	401
分散不良糸の割 合	%	1.0 以下	1.0 以下	1.0 以下	1.0 以下	1.0 以下	1.0 以下

表 2

		比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5	比較 例 6
重量平均分子量 (ホリマー)	g/mol	11500 0	11500 0	11500 0	12300 0	12150 0	12150 0
Mw/Mn(ホリマー)	-	2.3	2.3	2.3	2.5	5.1	5.1
5 個以上の炭素 を有する長さの 分岐鎖	個/炭素 1,000個	0.4	0.4	0.4	12	0.4	0.4
単孔吐出量	g/min	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
紡糸速度	m/min	300	60	60	300	300	300
ドラフト比	-	225	45	45	225	225	225
結晶分散温度	℃	63	56	56	57	64	64
1 段延伸温度	℃	90	90	63	25	90	40
1 段延伸倍率	-	2.8	3.0	3.0	2.0	2.8	2.8
2 段延伸温度	℃	115	115	115	115	115	115
2 段延伸温倍率	-	5.0	7.0	7.0	4.1	3.8	4.0
総延伸倍率	-	14.0	21.0	21.0	8.2	10.6	11.2
重量平均分子量 (繊維)	g/mol	11000 0	11000 0	11000 0	11600 0	11600 0	11600 0
Mw/Mn(繊維)		2.2	2.2	2.2	2.4	4.8	4.8
繊度(dtex)	dtex	36	119	119	61	47	45
強度(cN/dtex)	cN/dtex	14.0	12.1	13.1	14.2	13.1	13.4
弾性率(cN/dtex)	cN/dtex	620	320	380	471	433	440
分散不良系の割 合	%	1.0以 下	1.0以 下	1.0以 下	1.0以 下	1.0以 下	1.0以 下

表 3

		比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
重量平均分子 量(ホリマ ー)	g/mol	121500	123000	52000	820000	32000 00	32000 00
Mw/Mn(ホリマ ー)	-	5.1	6.1	2.3	2.5	6.3	6.3
5個以上の 炭素を有す る長さの分 岐鎖	個/ 炭素 1,000 個	0.4	0	0.6	1.3	0	0
単孔吐出量	g/min	0.5	0.5	0.5		0.08	1.6
紡糸速度	m/min	80	300	300		50	100
ドラフト比	-	60	225	225		18.3	29.2
結晶分散温 度	°C	57	64	54		82	89
1段延伸温 度	°C	80	90	40		100	130
1段延伸倍 率	-	2.8	2.8	2.8		3.0	4.0
2段延伸温 度	°C	115	115	100		149	149
2段延伸温 倍率	-	4.0	3.7	5.0		4.6	3.5
総延伸倍率	-	11.2	10.4	14.0		13.8	14.0
		116000	116000	50000		25000 00	26500 00
		4.8	4.8	2.2		5.1	5.3
織度(dtex)	dtex	167	48	36		209	574
強 度 (cN/dtex)	cN/dte x	10.1	12.8	9.4		27.5	30.1
弾 性 率 (cN/dtex)	cN/dte x	280	401	301		921	1001
分散不良糸 の割合	%	1.0以 下	1.0以 下	1.0以 下		12.1	8.0

産業上の利用可能性

あらゆる単繊維織度に於いて機械的強度・弾性率に優れ、繊維が均一であり、さらに単繊維間の融着・圧着が無い高強度ポリエチレン繊維を提供することを可能とした。

請 求 の 範 囲

1. 繊維状態での重量平均分子量が300,000以下、重量平均分子量と数平均分子量の比 (M_w/M_n) が4.0以下であり、主鎖1000炭素あたり0.01～3.0個の分岐鎖を含むポリエチレンからなる、強度15 cN/dtex以上であることを特徴とする高強度ポリエチレン繊維。
2. 分岐鎖が炭素数5以上であることを特徴とする請求項1記載の高強度ポリエチレン繊維。
3. 弾性率が500 cN/dtex以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の高強度ポリエチレン繊維。
4. カットファイバーとしたときの分散不良系の割合が2.0%以下であることを特徴とする請求項1～3いずれかに記載の高強度ポリエチレン繊維。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D01F6/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D01F6/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 93/24686 A (Borealis Holdings A/S), 09 December, 1993 (09.12.93), Full text & JP 8-504891 A & EP 642605 A & US 5474845 A	1-4
Y	WO 93/08221 A (The Dow Chemical Co.), 29 April, 1993 (29.04.93), Full text & JP 7-500622 A & EP 608369 A & US 5272236 A	1-4
A	JP 39-12859 B (Dainippon Celluloid Kabushiki Kaisha), 07 July, 1964 (07.07.64), Full text (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 November, 2002 (05.11.02)Date of mailing of the international search report
11 November, 2002 (11.11.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F6/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F6/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 93/24686 A (ホレリス ホルディング エイ/エス) 199 3. 12. 09, 全文 & JP 8-504891 A & EP 642605 A & US 5474845 A	1-4
Y	WO 93/08221 A (ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー) 1993. 0 4. 29, 全文 & JP 7-500622 A & EP 608369 A & US 5272236 A	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 11. 02

国際調査報告の発送日

11.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 39-12859 B (大日本セルロイド株式会社) 196 4. 07. 07 全文献 (ファミリーなし)	1-4